



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA
POR PLASMA FRIO DE DESCARGA CORONA**

BRUNO MENA CADORIN

Florianópolis, novembro de 2009

BRUNO MENA CADORIN

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA
POR PLASMA FRIO DE DESCARGA CORONA**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

Orientador: Prof. Dr. Nito Angelo Debacher
Co-Orientador: Luís Otávio de Brito Benetoli

Florianópolis, novembro de 2009

BRUNO MENA CADORIN

**DEGRADAÇÃO DO CORANTE ALARANJADO DE METILA POR
PLASMA FRIO DE DESCARGA CORONA**

Profa. Dra. Inês Maria Costa Brighente
Coordenadora de Estágios do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Nito Angelo Debacher
Orientador

Prof. Dr. Alfredo Tiburcio Nunes Pires

Prof. Giovanni Finoto Caramori

Florianópolis, novembro de 2009.

DEDICATÓRIA

Dedico o presente trabalho à minha família, em especial a meus pais Eliseo Mena Vargas e Ema Pasqua Cadorin Mena; e à minha avó materna Teresa Dalri Cadorin e meus avós, *in memoriam*, José Antonio Cadorin, Manoel Mena e Catalina Vargas.

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial meus pais Eliseo e Ema, pelo apoio e confiança dedicados durante toda a graduação, e à minha namorada Jeruza por todo carinho e atenção.

Ao professor Nito Debacher, pela oportunidade de fazer parte do grupo de pesquisa, por sua orientação durante o desenvolvimento da pesquisa de iniciação científica e do presente trabalho.

Ao co-orientador Luís Otávio por toda atenção e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Plasma	3
2.2 Plasma Frio	4
2.3 Processos de Oxidação Avançados	5
2.4 Descarga Elétrica de Alta Tensão do Tipo Corona	7
2.5 Corantes	8
3 OBJETIVOS	9
3.1 Objetivo Geral	9
3.2 Objetivos Específicos	9
4 METODOLOGIA	10
4.1 Materiais	10
4.1.1 Reagentes	10
4.1.2 Equipamentos	10
4.1.3 Preparo de Soluções	11
4.2 Métodos	12
4.2.1 Espectrofotometria UV-Vis	12
4.2.2 Reator de Plasma Frio	13
4.2.3 Curvas de Calibração	14
4.2.4 Condições Experimentais	15
4.2.5 Degradação com Variação da Potência Aplicada	15
4.2.6 Degradação com Variação de Gap	16
4.2.7 Degradação com Variação da Concentração Inicial de AM	16
4.2.8 Degradação com Variação do pH Inicial da Solução de AM	16
4.2.9 Degradação com Variação da Condutividade Inicial	

<i>da Solução de AM</i>	16
4.2.10 <i>Perfil de pH e Condutividade</i>	17
4.2.11 <i>Determinação de Peróxido de Hidrogênio</i>	17
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
5.1 Perfil de pH Durante a Degradação	18
5.2 Perfil de Condutividade Durante a Degradação	20
5.3 Degradação	21
5.3.1 <i>Degradação com variação da Potência Aplicada ao Reator</i>	23
5.3.2 <i>Degradação com Variação da Concentração Inicial de AM</i>	24
5.3.3 <i>Degradação com Variação do Gap de Descarga</i>	25
5.3.4 <i>Degradação com Variação do pH Inicial da Solução</i>	27
5.3.5 <i>Degradação com Variação da Condutividade Inicial da Solução de AM</i>	28
5.4 Determinação de H ₂ O ₂	29
6 CONCLUSÕES	31
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química do alaranjado de metila.	2
Figura 2: Arranjo experimental do sistema de plasma frio.	2
Figura 3: Transições da matéria até atingir o estado de plasma.	3
Figura 4: Ocorrência de plasmas na natureza (a), ocorrência e utilização na indústria (b).	4
Figura 5: Plasma frio de descarga <i>glow</i> gerado em baixa pressão.	5
Figura 6: Espectros de absorção UV-Vis em atmosfera de N ₂ e tampão HCl/KCl pH = 2 para o alaranjado de metila (C = 20 mg·L ⁻¹) (a) e para a N,N dimetil-4-nitroanilina (b).	12
Figura 7: Ilustração do reator utilizado neste projeto.	13
Figura 8: Curvas de calibração do alaranjado de metila em pH 5,9 (a) e 10 (b).	14
Figura 9: Perfil de pH para a degradação da solução de alaranjado de metila em pH = 5,9 (a) e pH = 10 (b).	18
Figura 10: Espectro UV-Vis para o alaranjado de metila. Absorção máxima em 456 nm para a forma não protonada, e em 505 nm para a forma protonada:	19
Figura 11: Perfil de condutividade para a degradação da solução de alaranjado de metila em pH ₀ = 5,9 (a) e pH ₀ = 10 (b).	20
Figura 12: Espectro de absorção na região UV-Vis. Acompanhamento da atenuação da banda em 505 nm e formação da banda em 420 nm com posterior atenuação. Inserção: Estrutura da N,N dimetil-4-nitroanilina formada da degradação do alaranjado de metila.	22
Figura 13: Porcentagem de remoção em função do tempo para o alaranjado de metila (a), e N,N dimetil-4-nitroanilina (b) para diferentes potências aplicadas.	23
Figura 14: Porcentagem de remoção em função do tempo para o alaranjado de metila (a), e N,N dimetil-4-nitroanilina (b) para diferentes concentrações iniciais.	24
Figura 15: Porcentagem de remoção em função do tempo para o alaranjado de metila (a), e para a N,N dimetil-4-nitroanilina (b) para diferentes valores de <i>gap</i> .	25
Figura 16: Porcentagem de remoção em função do tempo para o alaranjado de	27

metila (a), e para a N,N dimetil-4-nitroanilina (b) para diferentes valores de pH inicial da solução.

Figura 17: Porcentagem de remoção em função do tempo para o alaranjado de metila (a), e para a N,N dimetil-4-nitroanilina (b) para diferentes valores de condutividade inicial da solução. **28**

Figura 18: Espectro de absorção UV-Vis do cátion peroxovanádio (V) em (a), e gráfico de absorbância em função do tempo de exposição ao plasma em (b). **29**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Formação de espécies reativas durante o processo de descarga.	8
Tabela 2: Tempos necessários para alcançar a degradação máxima em cada experimento para o alaranjado de metila (AM) e para a N,N dimetil-4-nitroanilina (NDMA) em função das potências aplicadas.	23
Tabela 3: Tempos necessários para alcançar a degradação máxima em cada Experimento para o alaranjado de metila (AM) e para a N,N dimetil-4-nitroanilina (NDMA) em função das concentrações iniciais da solução de alaranjado de metila.	25
Tabela 4: Tempos necessários para alcançar a degradação máxima em cada experimento para o alaranjado de metila (AM) e para a N,N dimetil-4-nitroanilina (NDMA) em função do <i>gap</i> de descarga.	26
Tabela 5: Tempos necessários para alcançar a degradação máxima em cada experimento para o alaranjado de metila (AM) e N,N dimetil-4-nitroanilina (NDMA) em função das soluções do corante em diferentes valores de pH inicial.	28
Tabela 6: Tempos necessários para alcançar a degradação máxima em cada experimento para o alaranjado de metila (AM) e N,N dimetil-4-nitroanilina (NDMA) em função da variação da condutividade inicial da solução do corante.	29

LISTA DE ABREVIATURAS

AM – Alaranjado de metila

NDMA – N,N dimetil-4-nitroanilina

RESUMO

A crescente preocupação com questões ambientais, principalmente no que tange os recursos hídricos, vem impulsionando o surgimento de novas tecnologias para o tratamento de águas poluídas, dentre as quais o plasma frio de descarga elétrica de alta tensão. Tal técnica, considerada um processo de oxidação avançado, promove a formação de espécies químicas de alto potencial oxidativo no meio reacional, não necessitando da adição de produtos químicos para o tratamento de águas poluídas. Consequentemente vem sendo apontada como uma das tecnologias “verdes”, menos agressivas ao meio ambiente e muito eficiente na degradação de corantes em efluentes. O presente trabalho estuda a degradação do corante alaranjado de metila em meio aquoso por plasma frio, variando condições físicas e químicas do processo, bem como a determinação de espécie ativa na degradação. Com o mesmo, pretende-se também consolidar a pesquisa do grupo envolvido, a literatura que ainda carece de informações e contribuir para a sustentabilidade do planeta.

Palavras-chave: Alaranjado de metila, N,N dimetil-4-nitroanilina, Plasma frio e Degradação.

1.0 INTRODUÇÃO

Processos de industrialização acompanham o crescimento da população mundial. Como consequência a esse aumento populacional e principalmente ao industrial, toneladas de resíduos sólidos, líquidos e gasosos são produzidas, podendo causar sérios problemas ambientais e à saúde humana, se lançados ao meio ambiente sem tratamento adequado ^[1].

No mundo inteiro é crescente a preocupação com questões ambientais, principalmente no que tange os recursos hídricos. A poluição das águas, principalmente por corantes de indústrias do ramo têxtil, e disponibilidade de água potável, têm impulsionado o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento de águas poluídas.

Atualmente diversas técnicas são conhecidas para tratar águas contaminadas por corantes orgânicos em meio aquoso. De acordo com Hameed *et al* ^[2], processos físicos, químicos e biológicos convencionais, apresentam, no geral, uma larga faixa de deficiência em função, principalmente, da estabilidade dos corantes. Técnicas físicas de adsorção apresentam resultados satisfatórios na remoção de corantes em meio líquido, porém, o método faz apenas a transferência dos compostos orgânicos da água para outra fase, requerendo tratamento secundário, quando também, regeneração do material adsorvente ^[2].

Neste contexto, processos de oxidação avançados (POA) têm surgido como ferramenta promissora na degradação de compostos orgânicos. O processo é caracterizado principalmente pela formação de espécies químicas de alto potencial oxidativo (dentre as quais radicais $\cdot\text{OH}$, ozônio O_3 , peróxido de hidrogênio H_2O_2) ^[3]. Tal processo é característico de técnicas como a degradação ultravioleta (UV), ozonização, radiação por feixe de elétrons e recentemente descargas elétricas de alta tensão ^[4].

As técnicas de descarga elétrica de alta tensão em água permitem a geração de espécies químicas altamente reativas no próprio meio reacional, não necessitando da introdução de aditivos químicos para o tratamento de águas poluídas por contaminantes orgânicos, como corantes por exemplo. Por isso, esta tecnologia vem sendo apontada

como uma das tecnologias “verdes”, menos agressivas ao meio ambiente ^[5] e muito eficiente na degradação de corantes em meio aquoso ^[6,7].

Neste trabalho um reator de plasma frio de descarga corona foi empregado no estudo da degradação do corante azo alaranjado de metila, figura 1. Este corante, por sua vez, foi escolhido como uma molécula modelo, dentre uma série de corantes utilizados na indústria.

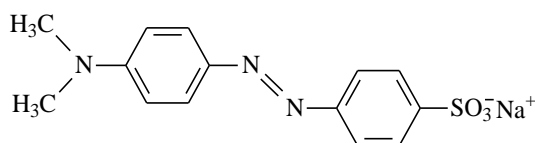


Figura 1: Estrutura química do alaranjado de metila.

Através do sistema mostrado na figura 2, realizou-se um estudo da degradação do corante, efetuando-se variações físicas, químicas e elétricas no sistema; além da obtenção de parâmetros físico-químicos e cinéticos, e determinação de espécie ativa na degradação. Todo o processo da degradação do corante foi acompanhado através da espectrofotometria na região do UV-VIS.

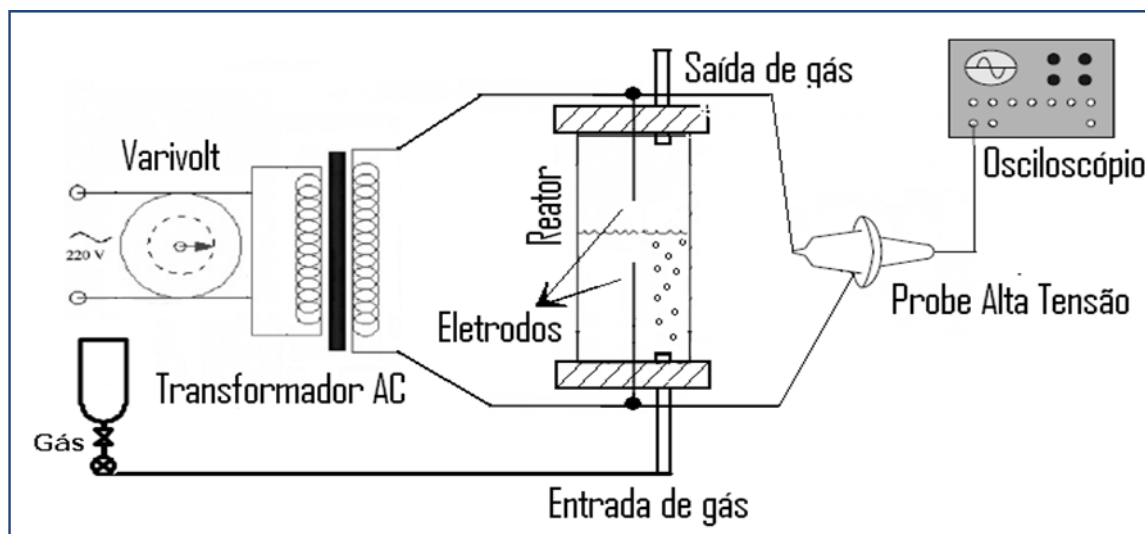


Figura 2: Arranjo experimental do sistema de plasma frio.

2.0 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Plasma

Conhecido como o quarto estado da matéria, o termo plasma foi identificado pela primeira vez pelo físico inglês William Crookes, em 1879, porém, somente em 1928 esse termo foi empregado pela primeira vez pelo cientista americano Irving Langmuir ^[8].

Plasma é um gás parcialmente ionizado neutro. Ionizado significa que pelo menos um elétron não está ligado ao átomo ou molécula, convertendo os átomos ou moléculas em íons positivamente carregados. Dessa forma o gás apresenta as características de ser eletricamente condutor (algumas vezes mais que ouro e cobre), internamente interativo, e fortemente responsável por campos eletromagnéticos. Seu caráter neutro é no sentido de que a densidade eletrônica é balanceada com as cargas positivas.

Conforme citado em um dos trabalhos de Moreau *et al* ^[9], o plasma é constituído por partículas em interação permanente; as denominadas partículas leves, que englobam fótons e elétrons; e as partículas pesadas, que englobam íons positivos e negativos, átomos, radicais livres e moléculas excitadas ou não. Devido o fato de os elétrons possuírem massa muito menor, eles respondem mais rapidamente a campos eletromagnéticos aplicados do que os íons e, conseqüentemente, compõem a maior parte da corrente.

Este quarto estado da matéria pode ser produzido por aquecimento, pois quando aquecidas, as moléculas tornam-se mais energéticas e a matéria sofre as seguintes transformações: sólido, líquido, gasoso e plasma, figura 3.

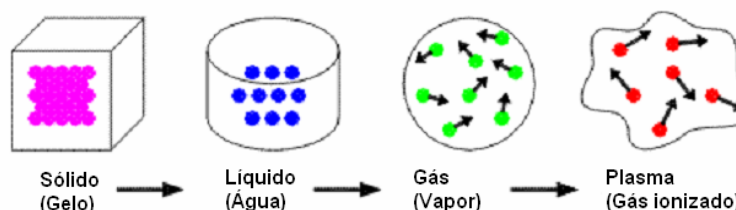


Figura 3: Transições da matéria até atingir o estado de plasma.

Na natureza os relâmpagos e as auroras boreais são as mais comuns representações de plasma (figura 4a), já em laboratório o plasma pode ser formado e aplicado na indústria com diferentes aplicações, como na síntese termonuclear, eletrônica, lasers, lâmpadas fluorescente entre outros, (figura 4b).



Figura 4: Ocorrência de plasmas na natureza (a), ocorrência e utilização na indústria (b).

Plasmas são geralmente classificados conforme seu nível de energia, temperatura e densidade iônica em plasmas de alta temperatura, plasmas térmicos e plasmas frios (plasma não-térmico ou em não-equilíbrio) ^[10].

O plasma térmico é caracterizado pelo equilíbrio termodinâmico entre os elétrons e as partículas pesadas do gás, havendo uma quase singular temperatura em cada ponto do espaço. Este tipo de plasma requer pressões mais altas ($\geq 10^5$ Pa) e uma quantidade maior de energia para ser formado quando comparado ao não-térmico. Sua temperatura pode alcançar 50000K ^[8].

2.2 Plasma Frio

O plasma frio pode ser definido como um gás constituído por uma mistura de elétrons e fótons, denominados partículas leves; e átomos e moléculas em estado excitado, íons, radicais livres, denominados partículas pesadas, em geral altamente energéticas.

Uma forte característica deste tipo de plasma é a ausência de equilíbrio termodinâmico. Os elétrons, dotados de alta energia e alta temperatura, devido a sua pequena massa não transferem quantidade de calor significativo às partículas pesadas

do meio, gerando o não equilíbrio termodinâmico. Dessa forma os elétrons possuem temperatura muito maior do que as partículas do meio ($T_e \gg T_g$). A temperatura do gás pode estar na temperatura ambiente, enquanto que a dos elétrons pode alcançar temperaturas de $10^4 - 10^5 K$ em um reator de descarga em barreira dielétrica (DBD) ^[11]. É a temperatura dos elétrons que diretamente determina os processos químicos e de ionização que ocorrem no meio reacional ^[8].

Este tipo de plasma é normalmente formado em condições de pressão próxima à atmosférica ou mais baixas. Na natureza o plasma frio pode ser evidenciado nas auroras boreais, e em laboratório um exemplo de plasma frio de baixa pressão é o plasma frio de descarga *glow* (figura 5).

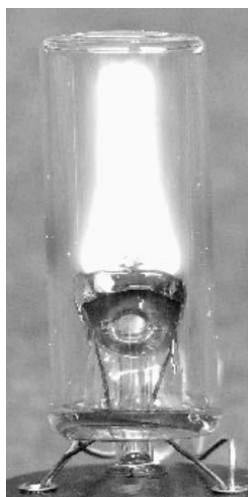


Figura 5: Plasma frio de descarga *glow* gerado em baixa pressão.

O plasma frio pode ser empregado como uma tecnologia promissora para a degradação de compostos orgânicos em meio aquoso ^[8], esterilização de instrumentos médicos, modificação de superfícies poliméricas e geração de ozônio, por exemplo ^[12].

2.3 Processos de Oxidação Avançados

Processos clássicos de remoção de resíduos, tais como, biodegradação de corantes não é eficiente o suficiente devido à presença de núcleos aromáticos nas

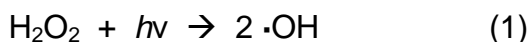
estruturas moleculares ^[13]; sais de alumínio têm sido propostos para tratamento de efluentes coloridos de indústrias têxteis, porém a separação sólido-líquido é extremamente difícil; bentonita tem sido usada para eliminar corantes têxteis, mas o processo é limitado para soluções ácidas ^[13].

De acordo com os estudos de Forgacs *et al* ^[14], métodos tradicionais para tratamento de efluentes da indústria têxtil provaram ser inefetivos devido à estabilidade química dos corantes. Foi ainda verificado que 11 dos 18 corantes azo selecionados para a investigação passaram através do processo de lodo ativado praticamente não tratados. Dessa forma, o desenvolvimento de novas tecnologias visando a descontaminação de águas poluídas pela indústria e pelo uso doméstico, faz-se necessária pelo meio científico.

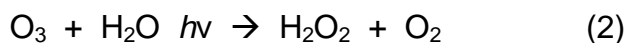
Os processos de oxidação avançados representam atualmente uma alternativa eficaz para o tratamento de águas residuais contendo corantes. Esta tecnologia baseia-se na formação de intermediários altamente reativos que iniciam uma sequência de reações, resultando na degradação de vários tipos de compostos orgânicos.

Os processos de oxidação avançados, embora através de diferentes sistemas reacionais, convergem para a produção *in situ* de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um radical extremamente reativo com alto potencial oxidativo ($E^\circ = 2,8\text{V}$) capaz de oxidar a maioria dos compostos orgânicos, além de ser pouco seletivo o que se torna em uma vantagem na descontaminação de águas residuais ^[15].

Além das descargas elétricas de alta tensão, outro exemplo de processo de oxidação avançado é o fotoquímico. O processo $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ é baseado na clivagem homolítica do peróxido de hidrogênio quando ele é irradiado com luz ultravioleta com $\lambda \leq 254 \text{ nm}$, conforme equação 1.



Utilizando ozônio, a oxidação de contaminantes pode ser realizada por mecanismo indireto através da produção de radicais hidroxilas pela irradiação do ozônio (equações 2 à 3).



2.4 Descarga Elétrica de Alta Tensão do Tipo Corona

A corona é uma descarga elétrica de alta tensão fracamente luminosa que aparece próxima de superfícies pontiagudas de condutores de eletricidade, onde o campo elétrico é suficientemente grande. Pode ser iniciada através da aplicação de uma alta tensão a este condutor, ocorrendo na região em torno do metal, com a ionização do fluído ao redor, tornando-o condutivo ^[8].

De acordo com os estudos de Locke *et al* ^[15], descargas elétricas de alta tensão induzem a ionização e dissociação do meio onde ocorrem, formando espécies químicas altamente energéticas como: radicais, íons e outras moléculas reativas. Em meio aquoso, a partir das moléculas de água, espécies como $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{O}$, $\cdot\text{OH}_2$, H_2O_2 e O_3 são formadas ^[3], iniciando uma série de reações de degradação. A introdução de um gás específico pode aumentar a quantidade de espécies quimicamente ativas de interesse, bem como a formação de outras.

Dessa forma compostos orgânicos presentes no meio aquoso sob a descarga, podem ser diretamente degradados (impacto direto com elétrons e reação de fotólise), ou indiretamente através das reações com uma ou mais das espécies primárias e secundárias formadas pela descarga ^[15].

Conforme propõe Abdelmalek *et al* ^[16], algumas reações de formação de espécies ativas por plasma frio em meio de N_2 gasoso são mostradas na tabela 1.

Tabela 1: Formação de espécies reativas durante o processo de descarga.

$\text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \cdot\text{OH}, \cdot\text{H} + \text{e}^-$
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \cdot\text{OH}$
$\cdot\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{HO}_2$
$\cdot\text{NO} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{HNO}_2$

Uma característica deste tipo de descarga elétrica é a diminuição do pH em um meio aquoso no qual ela ocorre. De acordo com as pesquisas de Abdelmalek *et al* ^[16] e Brisset *et al* ^[17], em um sistema com atmosfera de nitrogênio, os radicais $\cdot\text{NO}$, considerados as moléculas fonte para formação de HNO_2 e HNO_3 , induzem a diminuição do pH da solução.

As espécies formadas pela descarga possuem alto potencial oxidativo, assim, elas são responsáveis por reações químicas que conduzem à degradação de compostos dissolvidos na água como corantes usados na indústria têxtil.

2.5 Corantes

Corantes orgânicos sintéticos constituem uma importante classe de compostos químicos. Na indústria, são largamente utilizados nos mais variados setores, tais como, têxtil, impressão, farmacêutica, cosmética, etc. ^[13]. Uma das características fundamentais dos corantes é a estabilidade de suas moléculas. Essa propriedade é importante para a permanência das cores nos tecidos e tem relação com a sua estrutura complexa e origem sintética.

Essa classe de compostos orgânicos pode ser classificada de acordo com sua estrutura química em seis diferentes classes: azo, antraquinonas, sulfurosos, índigoides, trifenilmetanos e triftalocianinas ^[18], sendo em torno de 70% de todos os corantes reativos, do tipo azo ^[13]. O corante alaranjado de metila utilizado neste trabalho é um corante do tipo azo.

Conforme relatado por Hammed e Akpan ^[13], o despejo de efluentes contendo corantes nos ambientes aquáticos é uma considerável fonte de poluição estética e de eutrofização, podendo originar subprodutos perigosos através de reações de oxidação, hidrólise, ou outras reações químicas ocorridas na fase aquosa. Deve ser notado também que corantes apresentam efeitos tóxicos e reduzem a penetração de luz nas águas contaminadas.

3.0 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Aplicar um reator de plasma frio de descarga corona na degradação química do corante alaranjado de metila em meio aquoso.

3.2 Objetivos Específicos

- Estudar o efeito de variáveis do reator como a distância entre o eletrodo superior e a superfície da solução (*gap* de descarga) e a potência aplicada ao reator;
- Estudar o efeito de variáveis como concentração, condutividade e pH iniciais da solução do corante;
- Obter parâmetros cinéticos para o processo como porcentagem de remoção;
- Obter perfis de condutividade e pH durante o processo de degradação do corante;
- Determinar a quantidade de peróxido H_2O_2 formado no processo.

4.0 METODOLOGIA

4.1 Materiais

4.1.1 Reagentes

Todos os reagentes utilizados neste trabalho são de grau analítico (P.A.) e utilizados assim como adquiridos. Os reagentes utilizados foram:

- Alaranjado de metila ($\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}^-\text{Na}^+$) adquirido da empresa Nuclear.
- Cloreto de potássio (KCl) adquirido da empresa Nuclear.
- Ácido clorídrico (HCl) adquirido da empresa Nuclear.
- Hidróxido de sódio (NaOH) adquirido da empresa Nuclear.
- Vanadato de amônio (NH_4VO_3) adquirido da empresa Merck.
- Nitrogênio gasoso (N_2) adquirido da empresa White Martins.

4.1.2 Equipamentos

Os aparelhos utilizados neste trabalho encontram-se todos no laboratório de Físico-Química Orgânica e Adsorção (laboratório 214) do departamento de química da UFSC. Durante a realização deste trabalho utilizou-se os seguintes equipamentos:

- Espectrofotômetro UV-Vis, modelo Hewlett Packard 8452A;
- Varivolt adquirido da empresa Sociedade Técnica Paulista S.A.;
- pH-metro modelo TEC-2 da marca Tecnal;
- Balança analítica da empresa BEL Equipamentos Analíticos, modelo MARK 210A;

- Aparelho de agitação magnética adquirido da empresa Microquímica modelo MQMA-301.
- Aparelho de ultra-som da empresa Unique Indústria e comércio de produtos eletrônicos LTDA.
- Condutivímetro modelo LF613T da empresa Glas Mainz.
- Aparelho termostatizador da empresa Thermo Haake.

4.1.3 *Preparo de Soluções*

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada ($1,3 \mu\text{S/cm}$) e reagentes de grau analítico (PA), de acordo com cada metodologia citada.

- Soluções de 10, 20, 50 e 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Alaranjado de Metila: Preparadas em balão volumétrico de um litro pela adição das massas devidamente pesadas e volume completado com água deionizada.
- Solução HCl 1,0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: Com o uso de uma proveta, adicionou-se 83,42 mL de HCl (37% em pureza e $d = 1,181 \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) em um balão volumétrico de um litro, completando o volume com água.
- Solução HCl 0,2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: Pipetou-se 40 mL da solução inicial de HCl 1,0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ em um balão volumétrico de 200 mL completando o volume com água deionizada.
- Solução de KCl 0,2 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: Foram pesados 2,982g do composto sólido, previamente secado, adicionando-o a um balão volumétrico de 200 mL, completando-se o volume com água deionizada.

- Solução tampão HCl/KCl em pH = 2 ^[19]: para uma solução de 200 mL, misturou-se 50 mL de KCl 0,2 mol·L⁻¹ com 10,6 mL de HCl 0,2 mol·L⁻¹ em um balão volumétrico, completando o volume final com água deionizada.
- Amostras da solução do corante pós descarga para leitura no espectrofotômetro: todas as amostras pós descarga analisadas no espectrofotômetro foram primeiramente diluídas e tamponadas em solução tampão HCL / KCl.

4.2 Métodos

4.2.1 Espectrofotometria UV-Vis

O processo de degradação do composto alaranjado de metila em solução aquosa foi acompanhado por espectrofotometria UV-Vis. O branco do aparelho foi feito com a solução tampão utilizada nas diluições das amostras. As leituras de 2 mL de cada amostra foram feitas em uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

A remoção do corante foi acompanhada pela redução de seu pico de maior absorbância em 505 nm, correspondente à forma ácida do composto, figura 6a. Acompanhou-se também a redução do pico de absorção máxima em 420 nm de um subproduto de degradação do alaranjado de metila, a N,N dimetil-4-nitroanilina, figura 6b.

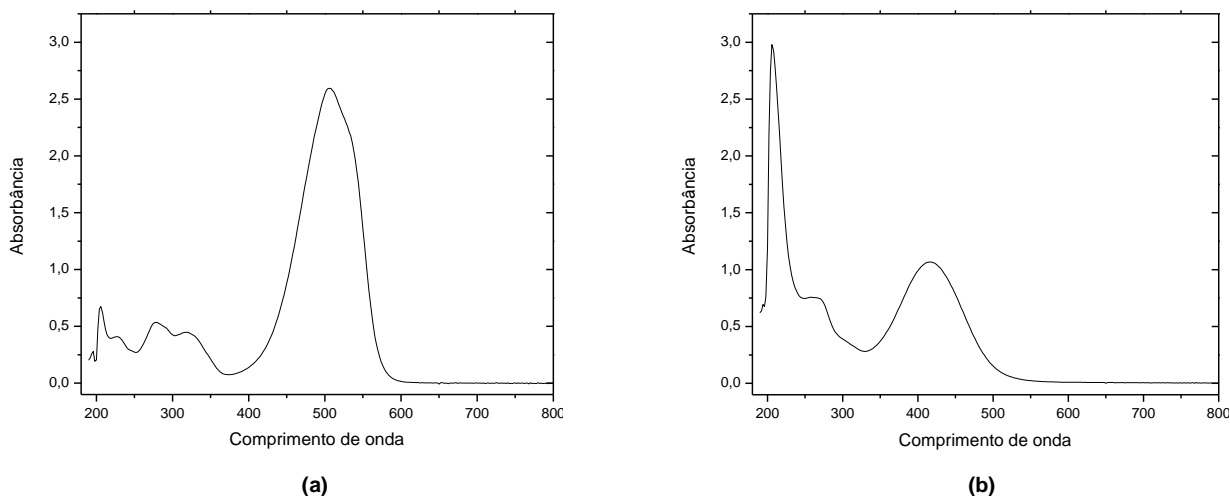


Figura 6: Espectros de absorção UV-Vis em atmosfera de N₂ e tampão HCl/KCl pH = 2 para o alaranjado de metila (C = 20 mg·L⁻¹ (a) e para a N,N dimetil-4-nitroanilina (b).

4.2.2 Reator de Plasma Frio

A degradação do corante alaranjado de metila em meio aquoso ocorreu em um reator cuja composição é de borosilicato com formato cilíndrico e volume interno de aproximadamente 200 cm³ (figura 7). O reator é hermeticamente fechado por duas tampas de teflon, as quais contêm um eletrodo de tungstênio concêntrico. A tampa inferior possui, também, uma entrada para o gás, e a tampa superior duas saídas, sendo uma para a saída de gases e outra para se retirar as amostras através de uma pequena tampa com septo em teflon.



Figura 7: Ilustração do reator utilizado neste projeto.

O reator possui uma camisa de resfriamento por água, que mantém a temperatura constante. Para gerar a descarga foi utilizada uma fonte de alta tensão e um aparelho que varia a tensão de entrada do transformador, o varivolt. Os dois terminais da fonte de alta tensão são conectados aos eletrodos do reator. A fonte de alta tensão é ligada ao varivolt, sendo alimentada por uma fonte de energia elétrica (figura 2).

Gás nitrogênio foi borbulhado dentro da solução no reator sob um fluxo de 0,1 L·min⁻¹. Este, por sua vez, tem a função de fazer a homogeneização da solução, uma vez que a descarga ocorre na superfície da mesma; além de servir como fonte de espécies energéticas que vêm a constituir o plasma.

4.2.3 Curvas de Calibração

Para verificar o comportamento da absorbância em função da concentração de alaranjado de metila, efetuaram-se curvas de calibração em valores abaixo e acima do ponto de viragem do corante, pH 2,0 e 10,0 (figuras 8a e 8b respectivamente). As amostras foram preparadas nas concentrações: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1; 2; 3; 4; 5; 10; 15; e 20 mg·L⁻¹.

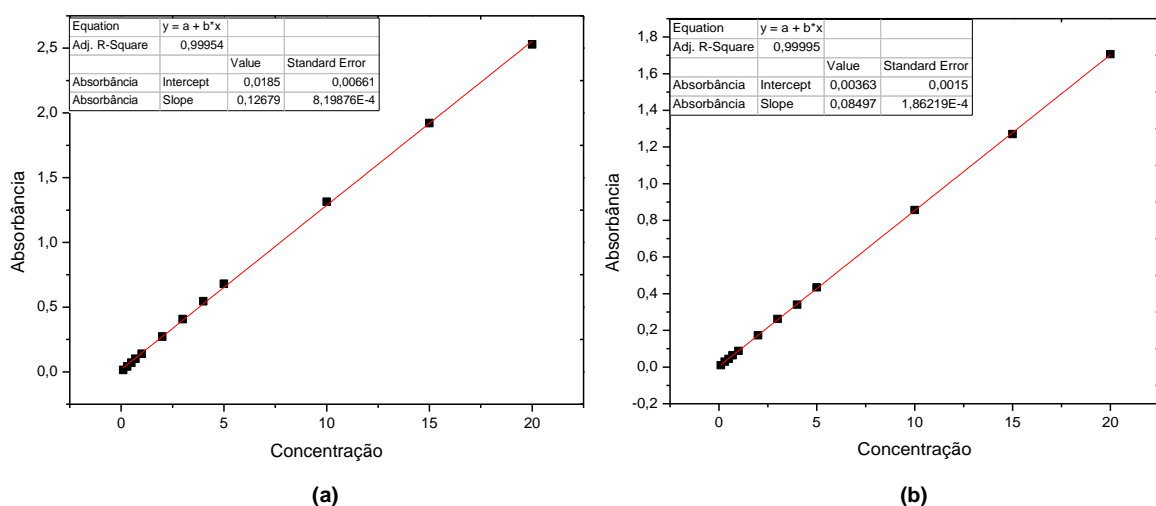


Figura 8: Curvas de calibração do alaranjado de metila em pH 2 (a) e 10 (b).

A figura 8a corresponde à curva de calibração realizada em pH 2 mostrando relação linear entre absorbância e concentração. A reta do gráfico apresentou coeficiente angular $\epsilon = 0,1268 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, com R^2 igual a 0,99954. Por sua vez, o gráfico da figura 8b (pH = 10) também mostra relação linear entre absorbância e concentração com coeficiente angular da reta $\epsilon = 0,0849 \text{ L}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ e R^2 igual a 0,99995.

As amostras em pH 2, correspondentes à forma protonada do corante, apresentaram coloração avermelhada, característica do indicador alaranjado de metila em pH abaixo de 3,3, e as amostras em pH 10, que correspondem à forma não protonada, apresentaram coloração amarelada, característica do indicador em pH superior à 4,4.

4.2.4 Condições Experimentais

Todos os experimentos foram feitos em triplicata conforme condições descritas a seguir a não ser quando indicado: utilizou-se reator de plasma frio conforme figura 2 e 7 com capacidade de 200 mL termostatizado a 25°C. Potência aplicada ao plasma = 26,3 W, concentração inicial da solução de AM = 20·mg·L⁻¹, pH inicial da solução aquosa = 5,9, condutividade inicial da solução κ = 7 μ S·cm⁻¹, fluxo de N₂ = 0,1 L·min⁻¹. O *gap* (distância entre a superfície da água e o eletrodo superior) foi de 10 mm.

Para a leitura no espectrofotômetro, alíquotas de 1 mL foram retiradas do reator de plasma frio em intervalos de tempo de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 12, 15, 18, 21, 25, 30, 40, 50 e 60 minutos, para todos os testes realizados, sendo todos realizados em triplicata.

Nas amostras coletadas, efetuou-se as diluições necessárias com tampão HCl/KCl, que variavam de acordo com a concentração inicial da solução do corante. Todas as amostras lidas no espectrofotômetro, foram diluídas e tamponadas para um volume final de 2 mL com solução tampão de HCl/KCl. Dessa maneira, com todas as amostras estando no mesmo valor de pH = 2,0, foram realizadas as leituras no espectrofotômetro.

4.2.5 Degradação com Variação da Potência Aplicada

A degradação do alaranjado de metila, com variação de potência aplicada ao plasma em meio aquoso (200 mL), foi efetuada nas seguintes condições: C = 20 mg·L⁻¹, pH = 5,9, *Gap* = 10 mm, κ = 7 μ S·cm⁻¹, N₂ = 0,1 L·min⁻¹. A potência foi variada em 26,3 W, 46,8 W e 95,4 W, através da variação da tensão e corrente aplicada usando um aparelho variolt mostrado na figura 2.

4.2.6 Degradação com Variação de Gap

A degradação do alaranjado de metila em meio aquoso (100 mL), com variação do *gap*, foi efetuada nas seguintes condições: potência aplicada ao plasma $P = 46,8 \text{ W}$, concentração inicial da solução de AM $C = 20 \cdot \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH inicial da solução aquosa $\text{pH} = 5,9$, condutividade inicial da solução $\kappa = 7 \text{ } \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, Fluxo de $\text{N}_2 = 0,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. O *gap* (distância entre a superfície da água e o eletrodo superior) foi variado manualmente nas distâncias de 5, 10 e 20 mm.

4.2.7 Degradação com Variação da Concentração do Corante

Um volume de 100 mL das soluções de 10, 20, 50 e 100 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ do corante foram adicionadas ao reator em cada processo, e o mesmo ocorreu nas seguintes condições: $P = 95,4 \text{ W}$, $\text{pH} = 5,9$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $\text{N}_2 = 0,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.2.8 Degradação com Variação do pH Inicial da Solução do Corante

O pH inicial da solução do corante foi ajustado com uso de um pHmetro e soluções $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de HCl e NaOH. Volumes de 100 mL da solução em pH 10 além do pH natural de 5,9, foram adicionadas ao reator. O processo ocorreu com as seguintes condições: $P = 26,3 \text{ W}$, $C = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $\text{N}_2 = 0,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.2.9 Degradação com Variação da Condutividade Inicial da Solução

A condutividade inicial da solução do corante foi ajustada com o uso de um condutímetro adicionando alíquotas de uma solução saturada de KCl, nos valores: 440, 1060, 2450 e 3800 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$. O processo ocorreu com as seguintes condições: $P = 26,3 \text{ W}$, $\text{pH} = 5,9$, $C = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $\text{N}_2 = 0,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.2.10 Perfil de pH e Condutividade

O comportamento do pH e da condutividade da solução de alaranjado de metila durante exposição ao plasma frio foi acompanhado da seguinte forma: Alíquotas de 20 mL foram retiradas do reator em intervalos de 15 segundos até os 6 minutos de descarga; de 6 minutos até 60 minutos, as coletas de amostras foram feitas com os intervalos de tempo conforme descrito anteriormente. Logo em seguida, as amostras foram submetidas à leitura em um pHmetro e um condutímetro. Após fazer ambas as leituras, o volume de amostra retirada foi devolvido ao reator. O processo ocorreu sob 100 mL nos valores de pH de 5,9 e 10 nas seguintes condições: $C = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $P = 26,3 \text{ W}$, $N_2 = 0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.2.11 Determinação de Peróxido de Hidrogênio

Para realizar este experimento foi usado o reator de plasma frio com 100 mL de água deionizada sem corante. As condições experimentais foram: $P = 95,4 \text{ W}$, $Gap = 10 \text{ mm}$, $N_2 = 0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$. Alíquotas de 2 mL foram retiradas do reator nos intervalos de tempo de 0, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50 e 60 minutos, sendo diluídas 1,33 vezes com solução de NH_4VO_3 $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. O Peróxido de hidrogênio (H_2O_2) foi determinado indiretamente através de uma reação de óxido-redução com íons vanadato em meio ácido. A reação forma o cátion peroxovanádio (V), quantificado espectrofotometricamente através de sua banda de absorção em 456 nm.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Perfil de pH Durante a Degradação

De acordo com o gráfico da figura 9a, o pH inicial de 5,9 abaixa consideravelmente já nos primeiros minutos de descarga, assim a coloração inicial laranja do alaranjado de metila em pH natural (forma não protonada, esquema I) muda para vermelho intenso (forma protonada, esquema I) caracterizando diminuição do pH do meio. Enquanto o corante é degradado durante a descarga, a coloração vermelho intenso diminui de intensidade gradativamente até haver predomínio da coloração amarela, caracterizando ausência do alaranjado de metila e concentração máxima do intermediário de degradação majoritariamente formado, N,N dimetil-4-nitroanilina.

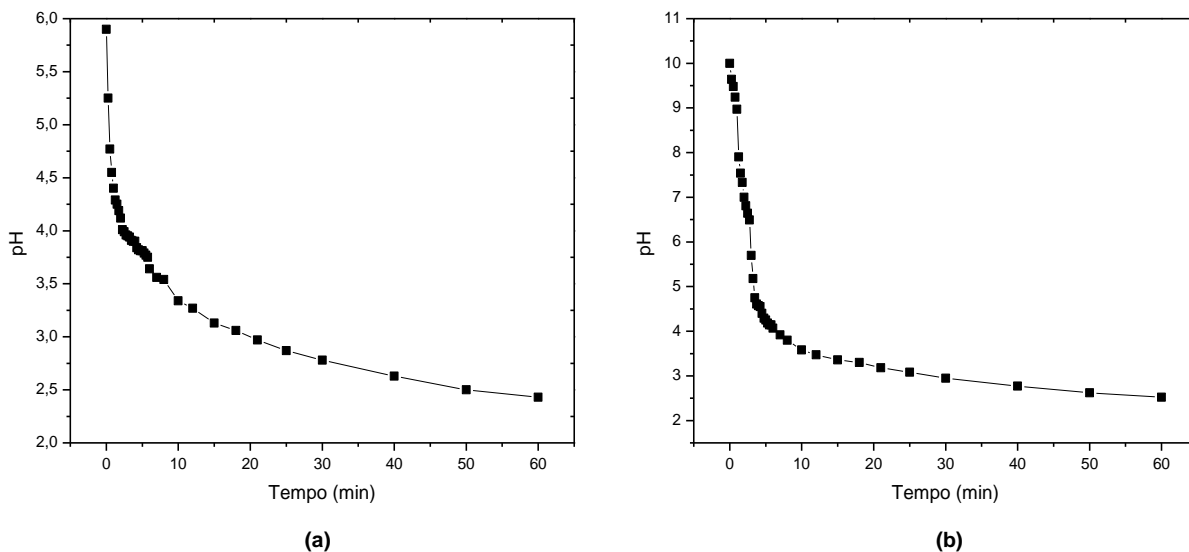
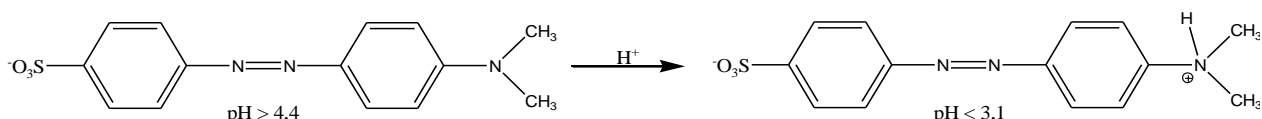


Figura 9: Perfil de pH para a degradação da solução de alaranjado de metila em pH = 5,9 (a) e pH = 10 (b). $C = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $P = 26,3$ W, $gap = 10 \text{ mm}$, e $N_2 = 0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Através do gráfico da figura 9b percebe-se que a formação de espécies ácidas, apesar de não quantificadas, é suficiente para baixar o pH 10 inicial da solução até 2,52, muito próximo do alcançado na solução de pH inicial em 5,9 em 60 min. O esquema I mostra as formas protonada e não protonada do corante.



Esquema I: Estruturas moleculares do alaranjado de metila correspondentes às formas protonada (pH < 3,1 vermelho) e não protonada (pH > 4,4 laranja).

Por sua vez, o alaranjado de metila apresenta diferentes bandas de absorção máxima na região do UV-Vis de acordo com o pH do meio, sendo de 456 nm para pH acima de 4,4, e 505 nm para pH abaixo de 3,1 (figura 10), apresentando um ponto isobéstico em 470 nm.

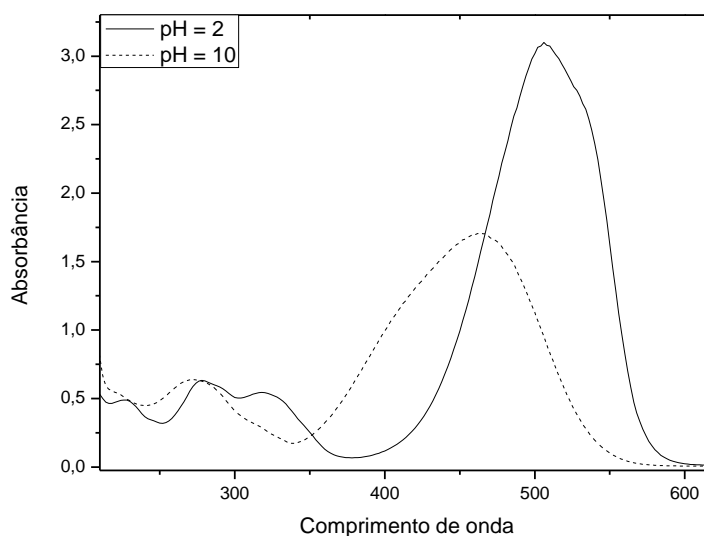
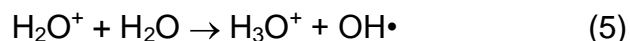
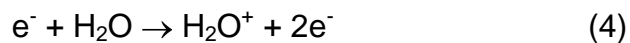


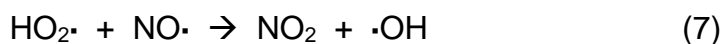
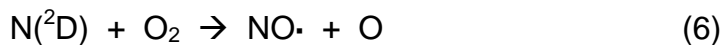
Figura 10: Espectro UV-Vis para o alaranjado de metila. Absorção máxima em 456 nm para a forma não protonada, e em 505 nm para a forma protonada. (C = 20 mg. L⁻¹).

Conforme reportado por Abdelmalek *et al*^[16] e Brisset *et al*^[17], a descarga elétrica tem como característica a diminuição do pH em um meio aquoso no qual ela ocorre, sendo mais significativa em atmosfera de nitrogênio gasoso (reação 4, 5).



De acordo com os estudos de Abdelmalek^[16], os radicais $\cdot NO$ (reação 6), formados na região da descarga, induzem o abaixamento do pH por serem as moléculas fonte para formação das espécies ácidas HNO_2 (reações 7 à 8) e HNO_3

(reação 9), uma vez que gás nitrogênio é introduzido no meio reacional. Segundo Gong *et al* ^[20], o decaimento de pH pode ser também atribuído a ácidos orgânicos de cadeia pequena produzidos durante a quebra do corante.



5.2 Perfil de Condutividade Durante a Degradação

As figuras 11a e 11b mostram o perfil de condutividade durante a degradação da solução de alaranjado de metila em pH inicial 5,9 e 10 respectivamente.

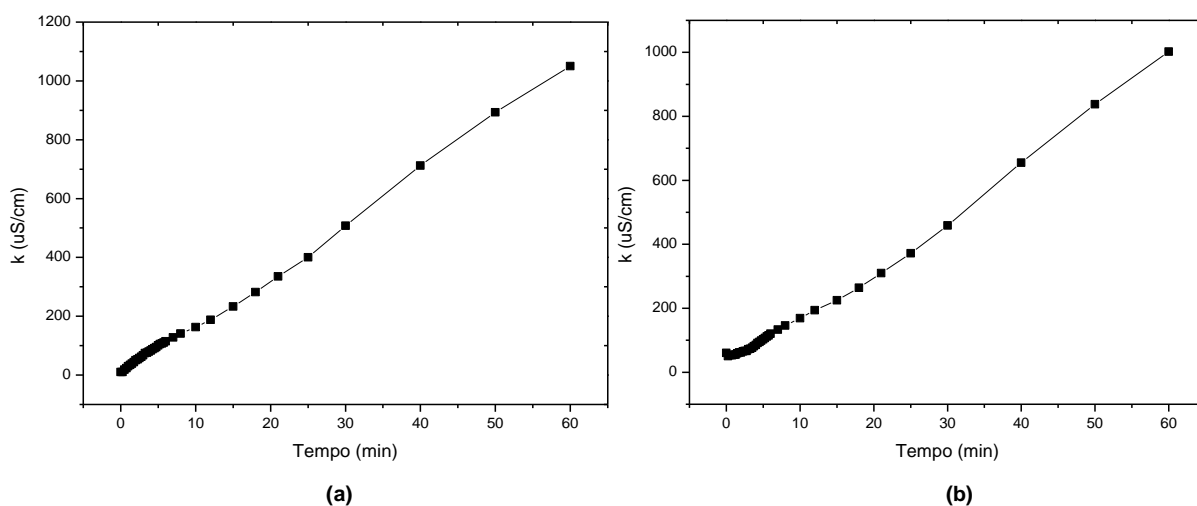


Figura 11: Perfil de condutividade para a degradação da solução de alaranjado de metila em pH₀ = 5,9 (a) e pH₀ = 10 (b). C = 20 mg. L⁻¹, P = 26,3 W, gap = 10 mm, pH₀ = 5,9, N₂ = 0,1 L·min⁻¹.

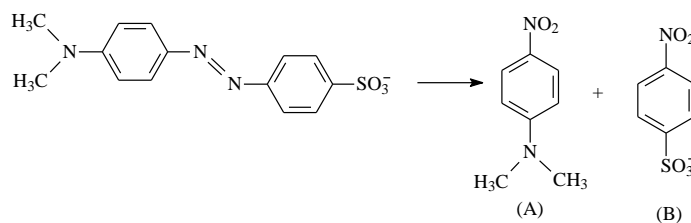
O gráfico da figura 11a mostra o perfil da condutividade durante a degradação da solução de alaranjado de metila partindo do pH natural do corante. Através do gráfico confirma-se o aumento da condutividade da solução durante a degradação, a qual segue certa linearidade. A condutividade ao final do experimento foi de 1050 μS·cm⁻¹.

O gráfico da figura 11b mostra o perfil de condutividade da degradação do corante alaranjado de metila, partindo de pH inicial 10. A condutividade inicial da

solução que é de $60,4 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, apresenta um leve decréscimo nos primeiros segundos, o que pode ser atribuído à neutralização de parte dos íons OH^- pelos prótons H^+ gerados no meio. Porém, logo em seguida a condutividade total aumenta devido à ionização constante no processo. A condutividade ao final do experimento foi de $1002 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Na formação das espécies quimicamente ativas do plasma também ocorre a formação de espécies iônicas, formadas durante a quebra de moléculas de água e moléculas do corante pelo plasma frio. Desta forma a condutividade da solução bombardeada pela descarga elétrica tem sua condutividade crescente ao longo da duração do processo.

5.3 Degradação

O espectro UV-Vis da figura 12 mostra a diminuição da banda de absorção em 505 nm e formação da banda em 420 nm com posterior atenuação. Logo após o início da descarga por plasma, a coloração da solução de alaranjado de metila diminui gradativamente de intensidade com o tempo de exposição, o que se atribui à ruptura da ligação azo. Conforme a ligação azo é rompida, segundo o esquema I abaixo, as espécies: (A) N,N dimetil-4-nitroanilina e (B) 4-nitrobenzenosulfonato são formadas, assim a degradação de uma molécula do corante dá origem a formação destes intermediários de coloração amarela. De acordo com Moussa *et al* ^[21] a espécie mais evidente no espectro UV-Vis é o intermediário N,N dimetil-4-nitroanilina (esquema I). Esta conversão de moléculas pode ser evidenciada através do espectro UV-Vis (figura 11), em que conforme a banda de absorção em 505 nm é atenuada a banda em 420 nm aumenta, mostrando um ponto isosbético em 447 nm (figura 12).



Esquema II: Intermediários de degradação formados pelo rompimento da ligação azo: N,N dimetil-4-nitroanilina (a) e 4-nitrobenzenosulfonato (b).

A degradação oxidativa de corantes azo ocorre geralmente pelo ataque de radicais hidroxila, conhecidos como oxidantes eletrofílicos altamente reativos [22]. A ligação azo do corante é um dos primeiros alvos no processo de oxidação. De acordo com Moussa *et al* [21] a oxidação da ligação azo do alaranjado de metila conduz à formação da espécie N,N dimetil-4-nitroanilina (inserção figura 12). Este é um intermediário da degradação de maior contribuição no espectro, aparecendo na região UV-Vis com absorbância no comprimento de onda de 420 nm.

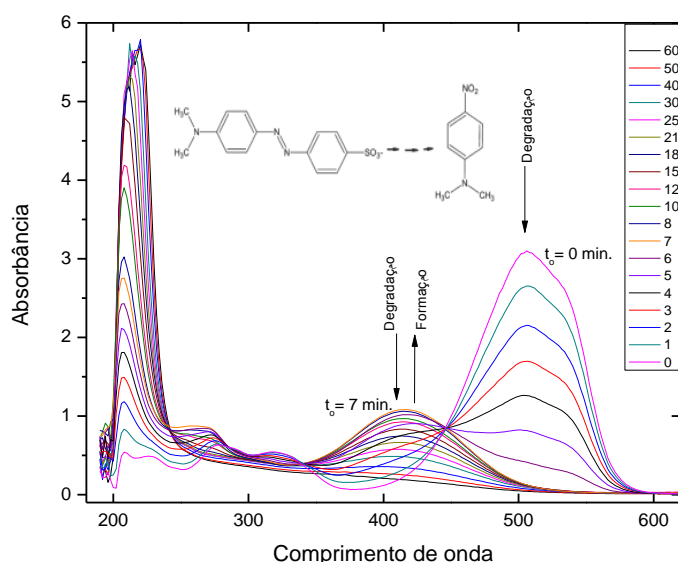


Figura 12: Espectro de absorção na região UV-Vis. Acompanhamento da atenuação da banda em 505 nm e formação da banda em 420 nm com posterior atenuação. Inserção: Estrutura da N,N dimetil-4-nitroanilina formada da degradação do alaranjado de metila. (C = 20 mg. L⁻¹, P = 26,3 W, gap = 10 mm, pH₀ = 5,9, N₂ = 0,1 L·min⁻¹).

De acordo com Mok *et al* [23], a tecnologia de plasma frio pode mineralizar completamente, (forma CO₂ e água) poluentes orgânicos em água com quase ausência de poluentes secundários. No presente trabalho, após certo tempo de tratamento por plasma frio, a fase líquida fica completamente incolor, porém isto não significa a completa mineralização do corante em moléculas pequenas tais como CO₂, H₂O, ânions inorgânicos como SO₄⁻² e NH₄⁺ e ausência de poluentes secundários conforme sugerido por Okte *et al* [22].

5.3.1 Degradação com Variação da Potência Aplicada ao Reator

As figuras 13a e 13b mostram o efeito da potência aplicada sobre a porcentagem de degradação do corante alaranjado de metila e de seu intermediário, respectivamente, em função do tempo.

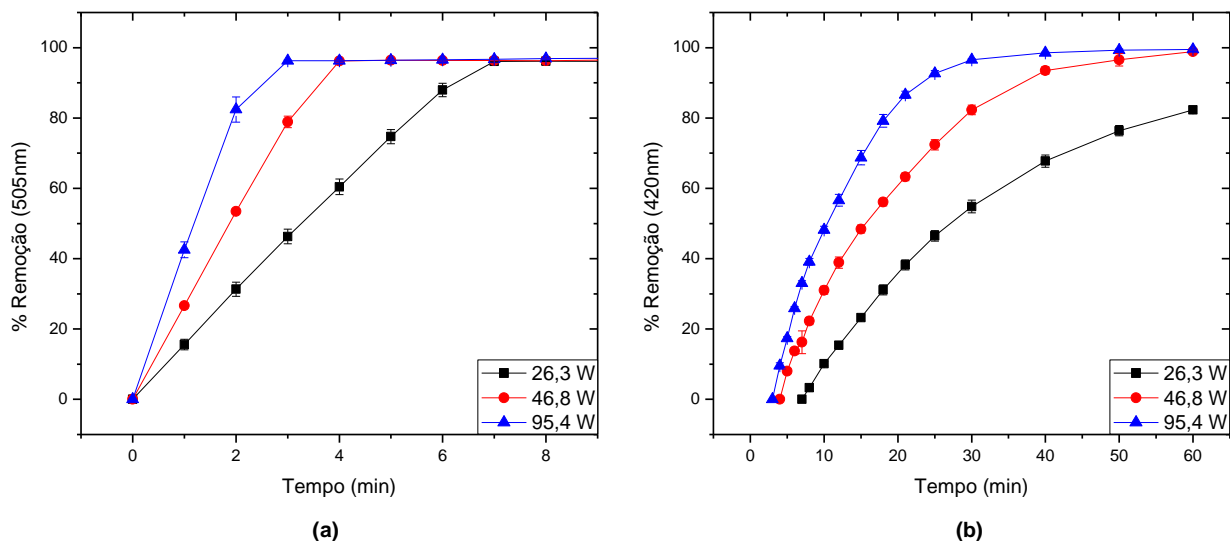


Figura 13: Porcentagem de remoção em função do tempo para o alaranjado de metila (a), e N,N dimetil-4-nitroanilina (b) para diferentes potências aplicadas. $C = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,9$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $\kappa = 7 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $N_2 = 0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Os resultados apresentados na figura 13 mostram que o aumento da potência aplicada aumenta a velocidade de degradação para as duas espécies sendo significativo no processo. A tabela 2 mostra os intervalos de tempo relativos à remoção máxima em cada processo para os valores de potência aplicada.

Tabela 2: Tempos necessários para alcançar a degradação máxima em cada experimento para o alaranjado de metila (AM) e para a N,N dimetil-4-nitroanilina (NDMA) em função das potências aplicadas. $C = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,9$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $\kappa = 7 \text{ }\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $N_2 = 0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

	Potência		
	26,3 W	46,8 W	95,4 W
% Rem. AM	~100%	~100%	~100%
Tempo	7 min.	4 min.	3 min.
% Rem. NDMA	~80%	~100%	~100%
Tempo	53 min.	56 min.	37 min.

O aumento da potência aplicada ao plasma aumenta a descarga, bem como a temperatura e as emissões de radiação ultravioleta ^[13]. O aumento da potência facilita a formação de elétrons altamente energéticos ^[24], desta forma mais espécies ativas de alto potencial oxidativo são formadas no meio e podem reagir com as moléculas do corante conduzindo ao aumento na velocidade de degradação.

5.3.2 Degradação com Variação da Concentração Inicial de AM

A concentração inicial da solução do corante apresenta variações significativas no processo de degradação, o que pode ser verificado nas figuras 14a 14b e tabela 3.

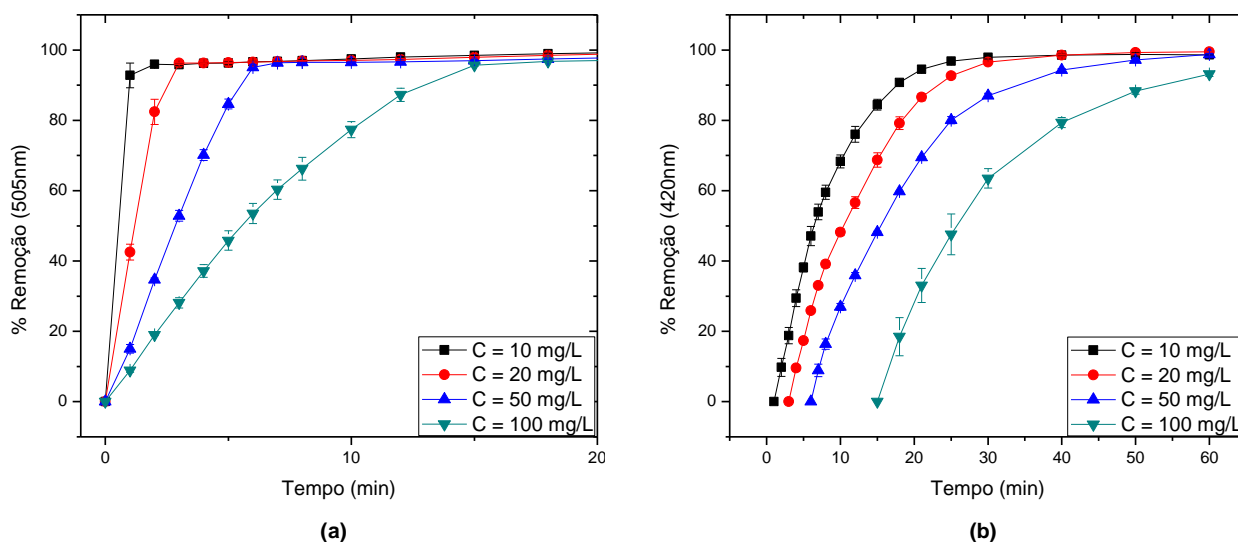


Figura 14: Porcentagem de remoção em função do tempo para o alaranjado de metila (a), e N,N dimetil-4-nitroanilina (b) para diferentes concentrações iniciais. P = 95,4 W, pH = 5,9, Gap = 10 mm, N₂ = 0,1 L·min⁻¹.

O aumento da concentração foi inversamente proporcional ao tempo de degradação. Conforme relatado por Zhang *et al* ^[24], sob descarga constante as espécies ativas produzidas são mantidas em níveis específicos de concentração. Apesar do aumento na concentração conduzir para aumento na probabilidade de reação entre alaranjado de metila e as espécies ativas, a velocidade de remoção diminui com o aumento da quantidade de moléculas a serem degradadas. A tabela 3 mostra explicitamente os intervalos de tempo relativos à remoção máxima no processo para cada valor de concentração inicial.

Tabela 3: Tempos necessários para alcançar a degradação máxima em cada experimento para o alaranjado de metila (AM) e para a N,N dimetil-4-nitroanilina (NDMA) em função das concentrações iniciais da solução de alaranjado de metila. $P = 95,4 \text{ W}$, $\text{pH} = 5,9$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $N_2 = 0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

	Concentração			
	$10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
% Rem. AM	~100%	~100%	~100%	~100%
Tempo	1 min.	3 min.	6 min.	15 min.
% Rem. NDMA	~100%	~100%	~100%	~90%
Tempo	29 min.	37 min.	54 min.	45 min.

5.3.3 Degradação com Variação do Gap de Descarga

As espécies quimicamente ativas constituintes do plasma encontram-se numa estreita região que circunda a descarga, sendo a distância entre o eletrodo superior e a superfície da fase líquida, *gap*, a região de maior concentração dessas espécies. Tal formação é influenciada pela distância na região da descarga, como mostrado nas figuras 15a e 15b.

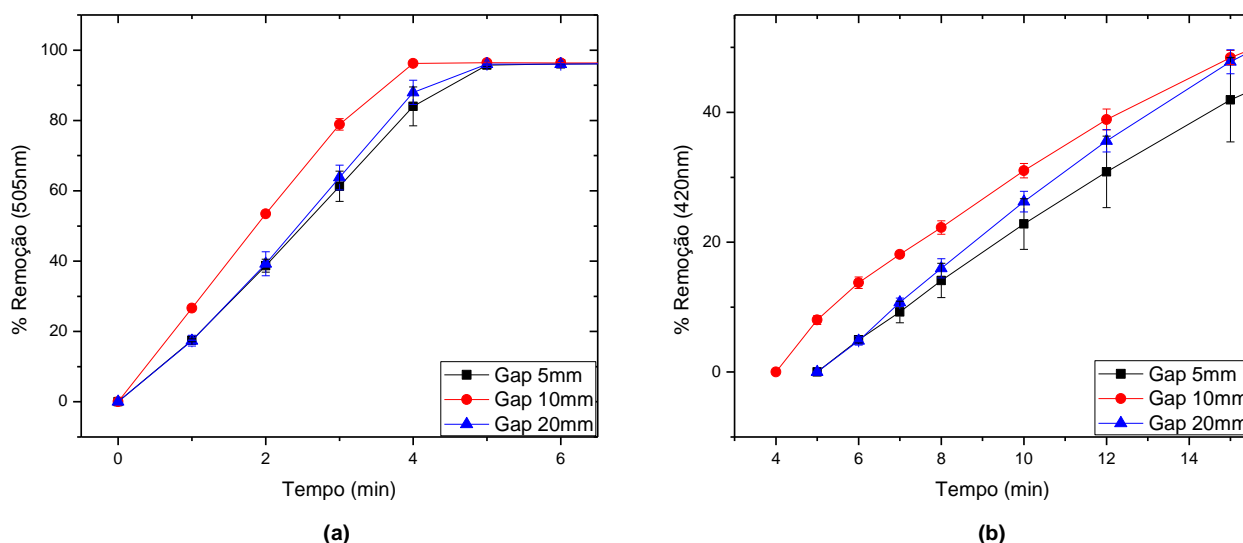
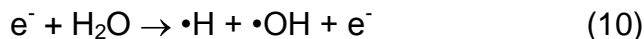


Figura 15: Porcentagem de remoção em função do tempo para o alaranjado de metila (a), e para a N,N dimetil-4-nitroanilina (b) para diferentes valores de *gap*. $P = 46,8 \text{ W}$, $C = 20\text{-mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,9$, $\kappa = 7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $N_2 = 0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

A principal região de produção de radicais $\bullet\text{OH}$ é no gap de descarga na fase gasosa sobre a água pelo impacto de elétrons do plasma com as moléculas que compõe o vapor d'água ^[25], conforme a reação 10:



Estes radicais produzidos migram para a solução onde são estabilizados pela água, podendo reagir com as moléculas do corante, resultando na degradação. A redução do gap de descarga, abaixo de 10 mm reduz a área da atmosfera gasosa atingida pela descarga, resultando na diminuição da quantidade de radicais produzidos. O aumento do gap de descarga acima de 10 mm pode diminuir a transferência dos radicais $\bullet\text{OH}$ formados na região, pela maior probabilidade de recombinação dos mesmos para formar vapor d'água ^[7]. Dessa forma como pode ser acompanhado pela figura 15 e tabela 4, o *gap* de 10 mm possui maior desempenho na velocidade de remoção. A tabela 4 mostra explicitamente os intervalos de tempo relativos à remoção máxima no processo para cada valor de *gap* de descarga.

Tabela 4: Tempos necessários para alcançar a remoção máxima em cada experimento para o alaranjado de metila (AM) e para a N,N dimetil-4-nitroanilina (NDMA) em função do *gap* de descarga. P = 46,8 W, C = 20-mg·L⁻¹, pH = 5,9, κ = 7 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, N₂ = 0,1 L·min⁻¹.

	Gap		
	5 mm	10 mm	20 mm
% Rem. AM	~100%	~100%	~100%
Tempo	5 min.	4 min.	5 min.
% Rem. NDMA	~100%	~100%	~100%
Tempo	55 min.	46 min.	55 min.

Importante ressaltar que a condição normal de potência aplicada, 26,3 W, não foi utilizada por não haver formação de descarga na distância de 20 mm; assim aplicou-se uma potência de 46,8 W, havendo a formação de uma descarga constante.

5.3.4 Degradação Com Variação do pH Inicial da Solução de AM

O efeito da variação do pH inicial da solução de alaranjado de metila nos valores de 5,9 e 10 foi estudado. Através das figuras 16a e 16b e da tabela 11 pode se ver que o processo é levemente mais efetivo para pH inicial de 5,9 (natural) do que para pH 10.

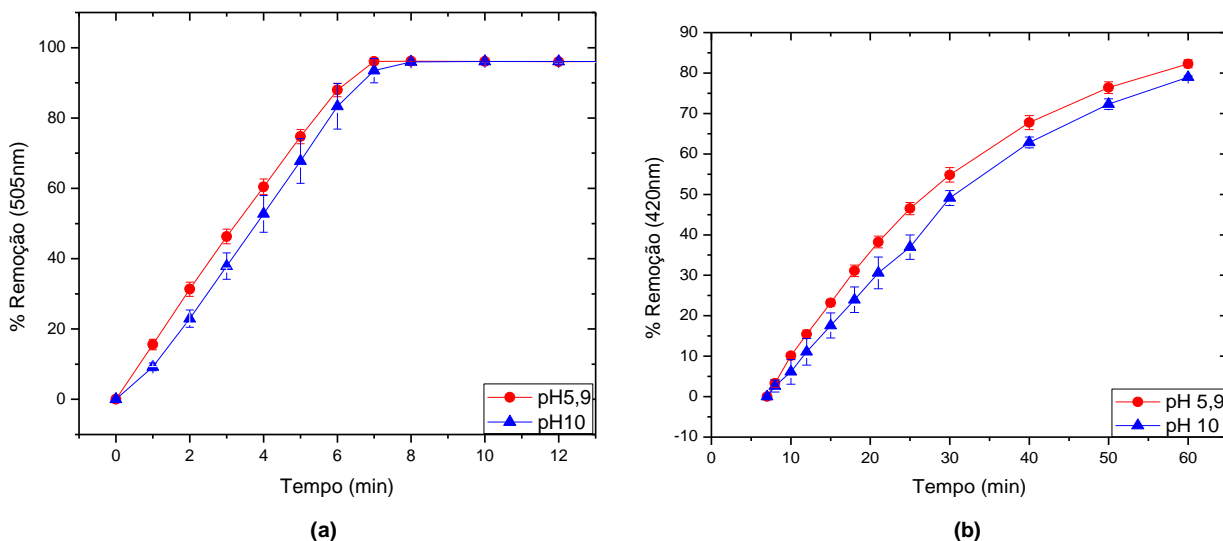


Figura 16: Porcentagem de remoção em função do tempo para o alaranjado de metila (a), e para a N,N dimetil-4-nitroanilina (b) para diferentes valores de pH inicial da solução. $P = 26,3 \text{ W}$, $C = 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $N_2 = 0,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

De acordo com Sugiarto *et al* ^[26,27], uma possível explicação para tal resultado está na atuação dos radicais $\cdot\text{OH}$, (os principais responsáveis pela degradação total) que em pH maior que sete reagem com os supressores OH^- e íons carbonato CO_3^{2-} , formados pela quebra dos compostos orgânicos, impedindo a reação de degradação do corante e seu intermediário. A tabela 5 mostra explicitamente os intervalos de tempo relativos às porcentagens de remoção para a solução em pH natural e pH 10.

Tabela 5: Tempos necessários para alcançar a degradação máxima em cada experimento para o alaranjado de metila (AM) e para a N,N dimetil-4-nitroanilina (NDMA) em função das soluções do corante com diferentes valores de pH inicial. P = 26,3 W, C = 20 mg·L⁻¹, Gap = 10 mm, N₂ = 0,1 L·min⁻¹.

	pH	
	5,9	10
% Rem. AM	~100%	~100%
Tempo	7 min.	8 min.
% Rem. NDMA	~80%	~80%
Tempo	47 min.	52 min.

5.3.5 Degradação com Variação da Condutividade Inicial da Solução de AM

O efeito da condutividade inicial da solução do corante foi investigada para quatro diferentes faixas utilizando KCl como eletrólito. As figuras 17a, 17b e a tabela 6 mostram as porcentagem de remoção em função do tempo para cada faixa de condutividade estudada.

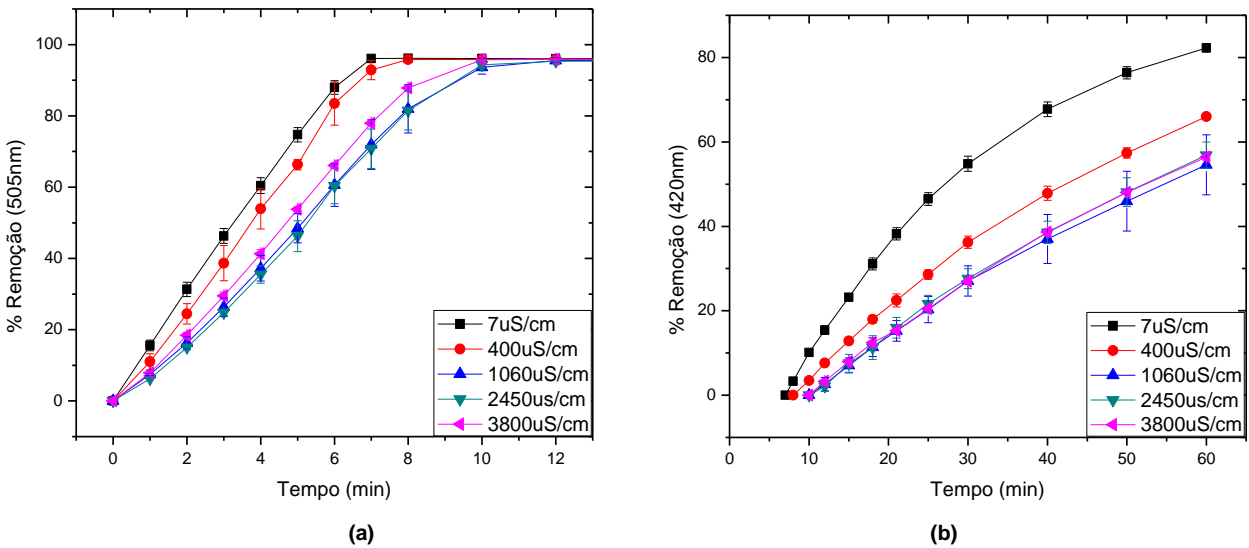


Figura 17: Porcentagem de remoção em função do tempo para o alaranjado de metila (a), e para a N,N dimetil-4-nitroanilina (b) para diferentes valores de condutividade inicial da solução. P = 26,3 W, pH = 5,9, C = 20 mg·L⁻¹, Gap = 10 mm, N₂ = 0,1 L·min⁻¹.

Através das figuras 17a e 17b pode-se ver que a condutividade é uma variável que afeta levemente o processo de degradação, sendo pouco mais significativa para a

degradação o intermediário N,N dimetil-4-nitroanilina. De acordo com as figura 17 (a) e (b) quanto menor for a condutividade inicial, mais rapidamente ocorre a remoção. Assim a condutividade de $7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (natural do corante) foi a mais eficiente, enquanto para valores acima de $1060 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ não existe diferença significativa entre as condutividades, sendo todas menos eficientes na remoção do corante. A tabela 6 mostra de forma mais explícita tais resultados.

Tabela 6: Tempos necessários para alcançar a degradação máxima em cada experimento para o alaranjado de metila (AM) e N,N dimetil-4-nitroanilina (NDMA) em função da variação da condutividade inicial da solução do corante. $P = 26,3 \text{ W}$, $\text{pH} = 5,9$, $C = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{Gap} = 10 \text{ mm}$, $N_2 = 0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

	Condutividade				
	$7 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$440 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$1600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$2450 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$3800 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
% Rem. AM	~100%	~100%	~100%	~100%	~100%
Tempo	7 min.	8 min.	10 min.	10 min.	10 min.
% Rem.	~80%	~65%	~55%	~55%	~55%
Tempo	60 min.	60 min.	60 min.	60 min.	60 min.

Quando a condutividade da solução é aumentada parte da energia da descarga é absorvida pelos íons em solução, que de acordo com Zhang *et al* ^[24], não podem obter energia suficiente para ionizar outras moléculas. Assim, ocorre aumento da corrente da solução, que não é efetivo para a produção de espécies ativas, diminuindo então a velocidade da remoção.

5.4 Determinação de H_2O_2

Peróxido de hidrogênio foi determinado espectrofotometricamente através de um método indireto através da reação entre o íon vanadato e o peróxido de hidrogênio em meio ácido ^[28] (reação 11), conduzindo à coloração vermelha, devido à formação do cátion peroxovanádio (V).



As figuras 18a mostra o espectro UV-Vis do cátion peroxovanádio (V), e a figura 18b a variação da absorbância em função do tempo de exposição da água deionizada no reator de plasma frio.

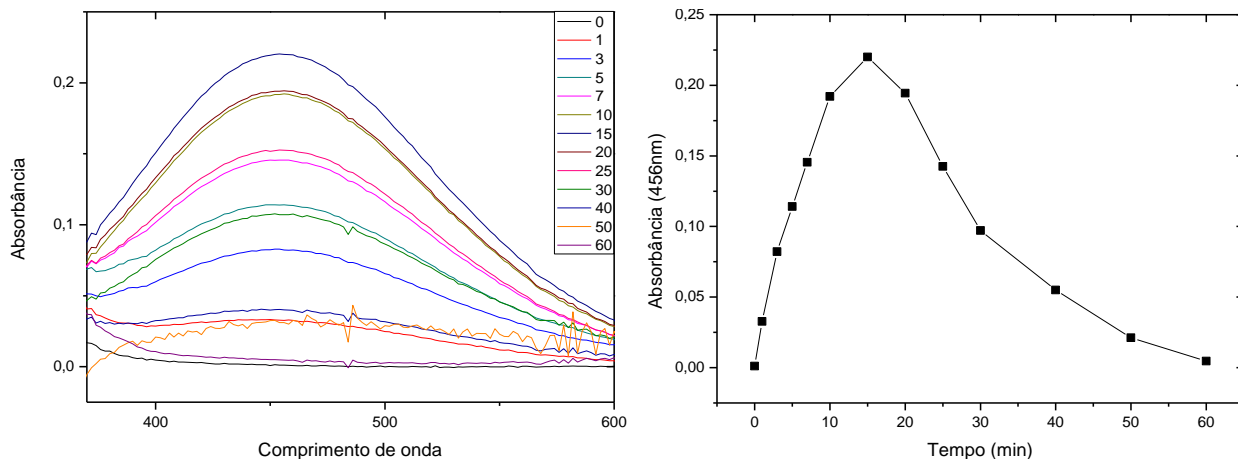
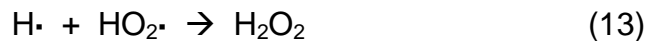
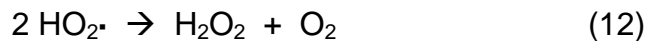


Figura 18: Espectro de absorção UV-Vis do cátion peroxovanádio (V) em (a), e gráfico de absorbância em função do tempo de exposição ao plasma em (b). Condições experimentais: Aliquota de 100 mL de água deionizada, $V = 250$ V, $Gap = 10$ mm, $N_2 = 0,1$ L \cdot min $^{-1}$, $T = 20^\circ\text{C}$.

De acordo com a figura 18 percebe-se que a espécie H_2O_2 é formada dentro do reator de plasma frio durante a degradação (reações 12 e 13). Sua concentração máxima atinge $29,30 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ a partir de onde começa a diminuir. Tal diminuição provavelmente ocorre por corresponder ao intervalo de tempo em que a descarga passa do regime *streamer* para *spark*. Esta última é caracterizada por propiciar menor formação de espécies ativas em relação à primeira, e também pela maior emissão de luz ultravioleta, a qual promove a ruptura homolítica do H_2O_2 em radicais $\cdot\text{OH}$ ^[27] (reação 1). Dessa forma apesar de ser formado, o H_2O_2 passa a ser degradado, o que leva à atenuação de sua banda de absorção.



6.0 CONCLUSÕES

O presente estudo demonstrou que a técnica de degradação por plasma frio é eficaz na degradação do corante alaranjado de metila em solução aquosa, bem como de seu intermediário de degradação formado em maior quantidade através do rompimento da ligação azo rompida preferencialmente. Todos os experimentos foram realizados em triplicata, mostrando significativa reprodutibilidade.

Abaixamento do pH e aumento de condutividade elétrica foram comuns a todos experimentos, sendo característicos da descarga elétrica de alta tensão. Uma série de variáveis foram analisada, dentre as quais:

- *Variação da potência aplicada:* qual é diretamente proporcional à formação de espécies quimicamente reativas responsáveis pela degradação;
- *Variação do gap de descarga:* levemente interferindo na velocidade de degradação, porém influenciando na formação das espécies ativas;
- *Variação da concentração do corante:* qual aumenta a probabilidade de reações, porém sendo inversamente proporcional à velocidade de degradação;
- *Variação do pH da solução inicial:* revelando que pH básico desfavorece a atuação dos principais agentes oxidantes,
- *Variação da condutividade:* demonstrando ser desfavorável à formação de espécies quimicamente ativas quanto maior for.

Peróxido de hidrogênio foi determinado apresentando ter um máximo de concentração em 15 minutos na maior potência aplicada, vindo a decair por razão de pH e regime da descarga; o mesmo é indicado como formador de radicais hidroxila.

Dessa forma, o processo de degradação no reator de plasma frio mostrou-se eficaz para os objetivos, apresentando velocidades de degradação mais elevadas em pH e condutividade natural, potência de 95,4 W e gap de descarga de 10 mm.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MENEZES, R. A. A.; BESSA, I.; MENEZES, M. A. O Plasma Térmico Solução Final para os Resíduos Perigoso. In: Seminário de Meio Ambiente ABM,, **1999**, São Paulo. Anais do Seminário de Meio Ambiente ABM. São Paulo: 1999.
2. HAMEED, B. H.; AKPAN, U. G.; Parameters affectins the photocatalytic of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. Journal of Hazardous Materials. 170, 520 - 529, **2009**.
3. STARÁ, Z.; KRCMA, F.; NEJEZCHLEB, M.; SKALNY, J. D. Organic dye decomposition by DC diaphragm discharge in water: Effect of solution properties on dye removal. Desalination. 239, 283 – 294, **2009**.
4. WANG, Z.; XU, D.; CHEN, Y.; HAO, C.; ZHANG, X.; Plasma Decoloration of Dye Using Dielectric Barrier Discharges with Earthed Spraying Water Electrodes. Journal of Electrostatics. 66, 476-481, **2008**.
5. CHEN, Y. C. A. New Discharge Reactor with Water-Gas Mixing for Methyl Orange Removal; In: 6th ISNTPT, Livro de Resumos, **2008**.
6. BENETOLI, L. O. B.; SILVA, C. A.; CADORIN, B. M.; SOUZA, I. G.; DEBACHER, N. A. Aplicação de Descarga Corona na Degradação de Azul de Metileno em Meio Aquoso. In: XVI Encontro de Química da Região Sul, 16, **2008**, Blumenau. Livro de resumos, Blumenau: **2008**. Fq 019.
7. BENETOLI, L. O. B.; CADORIN, B. M.; DEBACHER, N. A. Efeito do Gap de Descarga na Velocidade de Degradação do Azul de Metileno por Plasma Frio. In: XVII Encontro de Química da Região Sul, 17, **2009**, Rio Grande. Livro de resumos, Rio Grande: **2009**. Fq 689.

8. FRIDMAN, ALEXANDER. **Plasma Chemistry**. Nova York: Cambridge University Press, **2008**. 1 - 50.
9. MOREAU, M. ET AL, Non-thermal plasma technologies: New tools for bio decontamination. Biotechnology Advances. 26, 610 – 617, **2008**.
10. LIU, C. J.; XU, G. H.; WANG, T.; Non-thermal Plasma Approaches in CO₂ Utilization. Fuel Processing Technology. 58, 119 – 34, **1999**.
11. ISTADI, N. A. S. A.; Co-generation of synthesis gas and C₂C hydrocarbons from methane and carbon dioxide in a hybrid catalytic-plasma reactor: A review. Fuel. 85, 577 – 592, **2006**.
12. MOREAU, M.; ORANGE, N.; FEUILLOLEY, M. G. J. Non-thermal plasma technologies: New tools for bio decontamination. Biotechnology Advances. 26, 610 – 617, **2008**.
13. SHEN, YONGJUN.; LEI, L.; ZHANG, X.; ZHOU, M.; ZHANG, Y. Improvement of diagnostic techniques and electrical circuit in azo dye degradation by high voltage electrical discharge. Energy Conversion & Management. 49, 2254 - 2263, **2008**.
14. FORGACS, E.; CSERHATI, T.; OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. Environment International. 30, 953 – 971, **2004**.
15. LOCKE, B. R.; SATO, M.; SUNKU, P.; HOFFMANN, M. R.; CHANG, J. S.; Electrohydraulic Discharge and Nonthermal Plasma for Water Treatment. Industrial & Engineering Chemical Research. 45, 882 - 905, **2006**.

16. ABDELMALEK, F.; GHEZZAR, M. R.; BELHADJ, M.; BENDERDOUCHE, N.; ADDOU, A. Enhancement of the bleaching and degradation of textile wastewaters by Gliding arc discharge plasma in the presence of TiO_2 catalyst. Journal of Hazardous Materials. 164, 1266 – 1274, **2009**.
17. BRISSET, J.L.; ABDELMALEK, F.; GHARBI, S.; BENSTAALI, B.; ADDOU, A. Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste. Water Research. 38, 2339 – 2347, **2004**.
18. ALHASSANI, H. A.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S. S.; Efficient microbial degradation of Toluidine Blue dye by *Brevibacillus* sp. Dyes and Pigments. 75, 395 - 400, **2006**.
19. WEAST, R. C. **Handbook of Chemistry and Physics**. 60. Boca Raton: CRC Press, 1979. D-148.
20. GONG, J.; WANG, J.; XIE, W. Enhanced degradation of aqueous methyl orange by contact glow discharge electrolysis using Fe^{2+} as catalyst. Journal of Applied Electrochemistry. 38, 1749 – 1755, **2008**.
21. MOUSSA, D.; DOUBLA, A.; KAMGANG-YOUBI, G.; BRISSET, J-P. Postdischarge long life reactive intermediates involved in the plasma chemical degradation of an azoic dye. IEEE Transactions on plasma science. 35, 444 – 453, **2007**.
22. OKTE, A. N.; YILMAZ, O. Photodecolorization of methyl orange by yttrium incorporated TiO_2 supported ZSM-5. Applied Catalysis B: Environmental. 85, 92 – 102, **2008**.

23. MOK, Y.S.; KOH, D.J.; KIM, K.T.; NAM, I.S. Non thermal plasma-enhanced catalytic removal of nitrogen oxides over V_2O_5/TiO_2 and Cr_2O_3/TiO_2 . Industrial & Engineering Chemistry Research. 42, 2960 – 2967, **2003**.
24. ZHANG, Y.; ZHENG, J.; QU, X.; CHEN, H. Design of a novel non-equilibrium plasma-based water treatment reactor. Chemosphere. 70, 1518 – 1524, **2008**.
25. LUKES, P.; LOCKE, B. R.; Plasmachemical Oxidation Processes in a Hybrid Gas–Liquid Electrical Discharge Reactor; Journal of Physics D: Applied Physics. 38, 4074 – 4081. **2005**.
26. SUGIARTO, A. T.; OHSHIMA, T.; SATO, M. Advanced oxidation processes using pulsed streamer corona discharge in water. Thin Solid Films. 407, 174 – 178, **2002**.
27. SUGIARTO, A. T.; ITOA, S.; OHSHIMAA, T.; SATOA, M.; SKALNY, J. D.; Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water. Journal of Electrostatics. 58, 135 – 145, **2003**.
28. OLIVEIRA, M. C.; NOGUEIRA, R. F. P.; NETO, J. A. G.; JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R. Sistema de injeção em fluxo espectrofotométrico para monitorar peróxido de hidrogênio em processo de fotodegradação por reação foto-fenton. Química Nova. 24, 188 – 190, **2001**.